

FR2024807

Publication Title:

FIBRE-REACTIVE, WATER-INSOLUBLE DYESTUFFS, PROCESSES FOR THEIR MANUFACTURE AND THEIR USE

Abstract:

Abstract not available for FR2024807

Abstract of corresponding document: GB1293557

1293557 Fibre-reactive, water-insoluble dyestuffs FARBWERKE HOECHST AG 31 Oct 1969 [7 Nov 1968] 53487/69 Heading C4P [Also in Divisions C2 and D1] Novel reactive dyestuffs free from acidic groups conferring solubility in water contain at least one fibre-reactive acyl residue Z of a halogenated cyclobutane containing a carboxylic acid amide or sulphonic acid amide group bound to the remainder of the dyestuff molecule through the nitrogen atom. A preferred value of Z is in which T 1 and T 2 are each Cl, CN, NO₂, T<SP>1</SP>; OT<SP>1</SP>; -COOT<SP>111</SP>; -SO₂ 2 NT<SP>1</SP>T<SP>11</SP>; -SO₂ 2 T<SP>1</SP> or -CONT<SP>1</SP>T<SP>11</SP>; or the 2 symbols T 1 can jointly represent a further double bond between C<SP>1</SP> and C<SP>4</SP>; T<SP>1</SP> and T<SP>11</SP>; are each H, alkyl, aralkyl or aryl, T<SP>111</SP>; is alkyl or aryl, X is H or halo, and W 1 is -CO-, -SO₂ -, -SO₂CH₂CH₂ -, -COCH=CH- or -COCHT<SP>11</SP>CH<SP>1</SP> and is bound to the dyestuff molecule through the group -NT<SP>1</SP>-, and the two T 1 groups and X atoms may be the same or different. The dyestuff may, for example, be of the azo, particularly mono-azo or disazo, anthraquinone, perinone, quinophthalone, styryl or nitro dyestuff series. Z is introduced into a dyestuff or dyestuff component by N-acylation, e.g. the dyestuff or precursor contains at least one group -NHT<SP>1</SP> and is acylated by means of a compound of the formula Z-hal. Azo dyestuffs may be formed by known diazotization and coupling methods using coupling components at least one of which contains the necessary fibre-reactive residue. Dyestuffs of the formul are prepared by condensing N,N-(di-#-acetoxyethyl)-p-aminobenzaldehyde with N-(4-nitrophenyl)-cyano-acetamide and then reducing the nitro compound to the amino compound. A dyestuff is prepared by coupling diazotized 3- amino - 4 - chlorobenzotrifluoride with 1 - (3<SP>1</SP>-aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide d29

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.024.807

(21) N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

69.36157

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 22 octobre 1969 à 11 h 30 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 4-9-1970.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... C 09 b 62/00 // C 09 b 67/00; D 06 p 1/00, 3/00.

(71) Déposant : Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, résidant en Suisse.

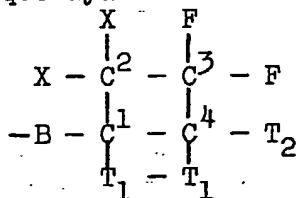
Mandataire : Alain Casalonga, 8, Avenue Percier, Paris (8^e).

(54) Nouveaux colorants exempts de groupes aquasolubilisants, leur pro-
cédé de préparation et leur emploi.

(72) Invention :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en Suisse le 7 no-
vembre 1968, n° 16590/68 au nom de la demanderesse.

L'invention a pour objet de nouveaux composés précieux et exempts de groupes acides aquasolubilisants, composés ayant le caractère d'un colorant et contenant au moins un reste acyle Z capable de réagir sur la fibre et lié à un groupe aminogène, 5 reste provenant d'un acide cycloaliphatique halogéné et surtout d'un reste carbonique ayant la formule



10

dans laquelle T_1 , T_2 sont des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes carboxyliques, cyano, nitro ou sulfoniques ou des groupes $-T'$, $-OT'$, $-COOT''$, $-SO_2-NT'T"$, $-SO_2T'$ ou $-CO-NT'-T"$, 15 les deux substituants T_1 pouvant indiquer conjointement une liaison supplémentaire entre les atomes de carbone C_1-C_4 ; T' et T'' désignent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles ou aryles, T''' un groupe alkyle ou aryle, X un atome d'hydrogène ou d'halogène, de préférence de fluor ou de chlore, B l'un des groupes

20

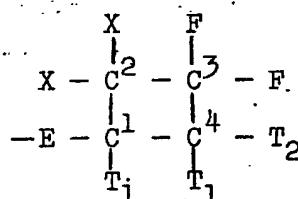
- $-NT'-CO-$,
- $-NT'-SO_2-$,
- $-NT'-SO_2-CH_2-CH_2-$,
- $-NT'-CO-CH=CH-$,
- $-NT'-CO-CHT''-CHT'-$,

25

et T' et T'' ont les significations mentionnées ci-dessus.

30

Pour l'introduction de ce groupement dans un colorant ou un composant de colorant contenant au moins un groupe $-NHT'$, T' ayant la signification déjà indiquée, on utilise un composé ayant la formule générale

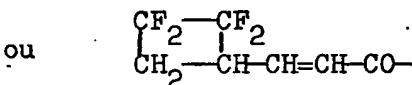
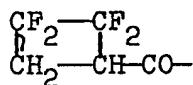


35

dans laquelle T_1 , T_2 et X ont la signification mentionnée et E est un groupe $-CO$ -halogène, $-SO_2$ -halogène, $-CH_2-CH_2-SO_2$ -halogène, $-CH=CH-CO$ -halogène et $-CHT'-CHT''-CO$ -halogène.

40

Les colorants conformes à l'invention contiennent, par exemple, un groupe Z' lié à un groupe aminogène et ayant la formule



L'invention a pour objet par exemple des colorants azoïques, surtout mono- et disazoïques, anthraquinoniques, 5 de périnone, de quinophtalone ainsi que des colorants styryliques et nitro.

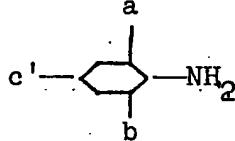
Colorants azoïques.

Parmi les colorants particulièrement précieux, on cite les colorants monoazoïques ayant la formule

10 $\text{D}-\text{N}=\text{N}-\text{A}-\text{NR}_1\text{R}_2$, dans laquelle D est le reste d'un composant diazoïque, A un reste arylène, surtout un reste 1,4-phénylène portant éventuellement des substituants, R₁ et R₂ chacun un groupe alkyle portant éventuellement des substituants, au moins un des restes D, A, 15 R₁ et R₂ contenant un reste Z réagissant sur la fibre, Z indiquant le reste acyle cycloaliphatique et halogéné tel qu'il est défini ci-dessus.

Le reste D diazoïque provient principalement d'amines mono- ou bicycliques ayant la formule

20 $\text{D}-\text{NH}_2$, telles que des amines hétérocycliques quelconques et diazotables qui ne contiennent pas de substituants acides aquasolubilisants, mais, de préférence d'amines contenant un noyau pentagonal hétérocyclique ayant 2 ou 3 atomes hétérogènes, surtout 25 un atome d'azote et 1 ou 2 atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote comme hétéroatomes et d'aminobenzènes, surtout de ceux ayant la formule



30 dans laquelle a est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, alcoxy, phénoxy, nitro, cyano, carbalcoxy ou alkylsulfone, b un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, cyano ou trifluorométhyle et c' est un groupe nitro, cyano-, 35 carbalcoxy, sulfonamide ou alkylsulfonyle.

Comme exemples de telles amines, on mentionne les suivantes :

- 2-aminothiazole,
- 2-amino-5-nitrothiazole,
- 40 2-amino-5-méthylsulfonyl-thiazole,

69 36157

3
2024807

- 2-amino-5-cyanothiazole,
- 2-amino-4-méthyl-5-nitrothiazole,
- 2-amino-4-méthylthiazole,
- 2-amino-4-phénylthiazole,
- 5 2-amino-4-(4'-chloro)-phénylthiazole,
- 2-amino-4-(4'-nitro)-phénylthiazole,
- 3-aminopyridine,
- 3-aminoquinoléine,
- 3-aminopyrazole,
- 10 3-amino-1-phénylpyrazole,
- 3-aminoindazole,
- 3-amino-1,2,4-triazole,
- 5-(méthyl-, éthyl-, phényl- ou benzyl)-1,2,4-triazole,
- 3-amino-1-(4'-methoxyphényl)-pyrazole,
- 15 2-aminobenzothiazole,
- 2-amino-6-méthylbenzothiazole,
- 2-amino-6-méthoxybenzothiazole,
- 2-amino-6-chlorobenzothiazole,
- 2-amino-6-cyanobenzothiazole,
- 20 2-amino-6-thiocyanobenzothiazole,
- 2-amino-6-nitrobenzothiazole,
- 2-amino-6-carboéthoxybenzothiazole,
- 2-amino-(4- ou 6-)méthylsulfonylbenzothiazole,
- 2-amino-1,3,4-thiadiazole,
- 25 2-amino-1,3,5-thiadiazole,
- 2-amino-4-phényl- ou -4-méthyl-1,3,5-thiadiazole,
- 2-amino-5-phényl-1,3,4-thiadiazole,
- 2-amino-3-nitro-5-méthylsulfonylthiophène,
- 2-amino-3,5-bis-(méthylsulfonyl)-thiophène,
- 30 5-amino-3-méthyl-isothiazole,
- 2-amino-4-cyano-pyrazole,
- 2-(4'-nitrophényl)-3-amino-4-cyanopyrazole,
- 3- ou 4-aminophthalimide,
- aminobenzène,
- 35 1-amino-4-chlorobenzène,
- 1-amino-4-bromobenzène,
- 1-amino-4-méthylbenzène,
- 1-amino-4-nitrobenzène,
- 1-amino-4-cyanobenzène,
- 40 1-amino-2,5-dicyanobenzène,

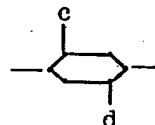
COPY

- l-amino-4-méthylsulfonylbenzène,
 l-amino-4-carbalcoxybenzène,
 l-amino-2,4-dichlorobenzène,
 l-amino-2,4-dibromobenzène,
 5 l-amino-2-méthyl-4-chlorobenzène,
 l-amino-2-trifluorométhyl-4-chlorobenzène,
 l-amino-2-cyano-4-chlorobenzène,
 l-amino-2-carbométhoxy-4-chlorobenzène,
 l-amino-2-carbométhoxy-4-nitrobenzène,
 10 l-amino-2-chloro-4-cyanobenzène,
 l-amino-2-chloro-4-nitrobenzène,
 l-amino-2-bromo-4-nitrobenzène,
 l-amino-2-chloro-4-carbéthoxybenzène,
 l-amino-2-chloro-4-méthylsulfonylbenzène,
 15 l-amino-2-méthylsulfonyl-4-chlorobenzène,
 l-amino-2-méthylsulfonyl-4-nitrobenzène,
 l-amino-2,4-dinitrobenzène,
 l-amino-2,4-dicyanobenzène,
 l-amino-2-cyano-4-méthylsulfonylbenzène,
 20 l-amino-2,6-dichloro-4-cyanobenzène;
 l-amino-2,6-dichloro-4-nitrobenzène,
 l-amino-2,4-dicyano-6-chlorobenzène,
 4-aminobenzo-cyclohexylester,
 l-amino-2,4-dinitro-6-chlorobenzène et surtout :
 25 l-amino-2-cyano-4-nitrobenzène,
 l-aminobenzène-2-, -3- ou -4-sulfonamides, comme le
 N-méthyl- ou N,N-diméthyl- ou -diéthylamide.

On signale surtout les composants diazoïques
 d'amines ayant la formule

30 $Z-NR-D'-NH_2$
 dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle
 ou aralkyle, par exemple méthyle, éthyle ou benzyle, D' un
 reste phénylène portant éventuellement des substituants et
 Z a la signification déjà indiquée.

35 Le groupe A est, de préférence, un reste de
 formule



40 dans laquelle c et d sont des atomes d'hydrogène ou des restes
 méthyles, éthyles, méthoxy, éthoxy, phénylthio ou phénoxy.

Le groupe c est lié avantageusement en position ortho du groupe azoïque et peut indiquer en plus des groupes déjà mentionnés aussi un atome de chlore ou de brome, un groupe trifluorométhyle, alkylsulfonyle, et surtout méthylsulfonyle et un groupe acylamino alkylé éventuellement sur l'atome d'azote et de préférence méthylé, dans lequel le reste acyle provient d'un acide monocarboxylique organique, monosulfonique organique comme l'acide méthane-, éthane- ou p-toluènesulfonique ou le reste d'un acide carbaminique ou d'un monoester ou monoamide de l'acide carbonique comme le phénoxycarbonyle, méthoxycarbonyle et aminocarbonyle ou encore le reste Z précité.

Les groupes R_1 et R_2 peuvent être des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles inférieurs contenant 1 à 4 et, de préférence, 2 à 4 atomes de carbone comme les groupes méthyles, éthyyles, n-propyles ou n-butyles, pouvant en outre porter des substituants habituels comme dans les groupes benzyl-, β -phényl-éthyl-, alkyles ou de tels groupes halogénés par exemple β -chloréthyl-, β, β, β -trifluoréthyl-, β, γ -dichloropropyl-, β -cyanoéthyl-, alcoxyalkyl- comme les groupes β -éthoxyéthyl- ou δ -méthoxybutyl-, hydroxyalkyl- par exemple β -hydroxyéthyl-, β, γ -di-hydroxypropyl-, nitroalkyl-, tels que β -nitroéthyl-, carbalcoxy-, β -carbo-(méthoxy-, éthoxy- ou propoxy)-éthyl- (le groupe alkyle terminal pouvant porter en position ω des groupes cyano-, carbalcoxy, acyloxy- et amino), β - ou γ -carbo(méthoxy- ou éthoxy)-propyl-, acylaminoalkyl-, par exemple β -(acétyl- ou formyl)-aminoéthyl-, acyloxyalkyl-, tels que : β -acétyloxyéthyl-, β, γ -diacétoxypropyl-, β -propionyloxyéthyl-, γ -butyryloxypropyl-, β -(alkyl- ou aryl)-sulfonylalkyl-, tels que β -méthanesulfonyléthyl-, β -éthanesulfonyléthyl- ou β -(p-chlorobenzènesulfonyl)-éthyl-, alkyl- ou arylcarbamoyloxyalkyl-, tels que β -méthylcarbamyoxyéthyl- et β -phénylcaramyloxyéthyl-, alkylloxycarbonyloxy-alkyl-, tels que β -(méthoxy-, éthoxy- ou isopropoxy)-carbonyloxyéthyl-, γ -acétamidopropyl-, β -(p-nitrophénoxy)-éthyl-, β -(p-hydroxyphénoxy)-éthyl-, β -(β' -acétyléthoxy carbonyl)éthyl-, β - β '-(β' -cyano-, hydroxy-, méthoxy- ou acétoxy-)éthoxy carbonyl-éthyl-, cyanalcoxyalkyl-, tels que cyanéthoxyéthyl-, β -carboxyéthyl-, β -acétyléthyl-, β -diéthylaminoéthyl-, β -cyanacétoxyéthyl-, β -benzoyl-oxyéthyl- et β -(p-alcoxy- ou phénoxy-benzoyl)-oxyéthyl-.

On préfère surtout pour R_1 et/ou R_2 un reste de for-

mule

-alkylène-NH-Z ,

où Z a la signification déjà indiquée.

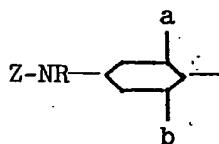
Les groupes R_1 et R_2 ne contiennent en général pas
5 plus de 18 atomes de carbone.

Un autre type préféré de colorants monoazoïques ré-
pond à la formule

Z-NR-D'-N=N-A'

dans laquelle D' est un reste phénylène portant éventuellement
10 des substituants et A' est le reste d'un copulant, à l'exclusion
du phénol ou de l'anisol, par exemple un énol, une amine aroma-
tique ou une pyrazolone. D' est de préférence un reste de for-
mule

15



dans laquelle a, b, Z et R ont la signification mentionnée ci-
dessus. Comme colorants disazoïques, on indique par exemple ceux
20 dans lesquels deux molécules identiques ou différentes de colo-
rant monoazoïque du type général

D-N=N-A'

(formule dans laquelle D et A' ont la signification ci-dessus et
A' peut aussi être un reste de formule -AR₁R₂) sont liées ensem-
ble par l'intermédiaire de leurs composants de copulation au
25 moyen d'un pont bivalent Z' n'ayant pas le caractère d'un colo-
rant, les restes des colorants ou le pont Z' portant dans ce
cas un reste ayant la formule -NR-Z.

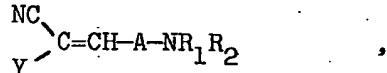
On mentionne également les colorants disazoïques
30 ayant la formule

Z-NH-D'-N=N-D''-N=N-A'

dans laquelle D', A' et Z ont la signification donnée ci-dessus
et D'' est un reste paraphénylène portant éventuellement des
substituants.

Colorants styryliques.

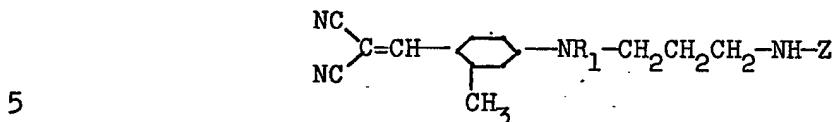
35 Les colorants styryliques préférés sont ceux ayant
la formule



dans laquelle A, R₁ et R₂ ont la signification donnée ci-dessus
40 et Y est un groupe cyano, carbalcoxy ou arylsulfonyle, par exem-

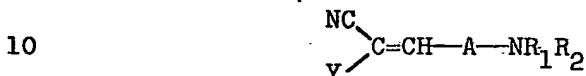
ple un groupe carbéthoxy ou phénylsulfonyle.

On préfère surtout les colorants ayant la formule



dans laquelle R_1 et Z ont la signification indiquée plus haut.

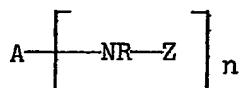
Les colorants bistyryliques préférés sont ceux dans lesquels deux molécules de colorants monostyryliques du type



qui peuvent être identiques ou différents, et dans lesquels Y, R_1 , R_2 et A ont la signification mentionnée ci-dessus sont reliées ensemble au moyen d'un reste A ou du groupe R_1 , à l'aide d'un pont Z' bivalent n'ayant pas le caractère d'un colorant, au moins un des restes R_1 , R_2 , A et Z' portant un reste Z capable de réagir sur la fibre.

Colorants anthraquinoides.

Les colorants conformes à l'invention faisant partie de la série anthraquinonique sont, par exemple, des dérivés ayant la formule



25 dans laquelle n est le nombre 2 ou de préférence 1, R et Z ont la signification déjà indiquée et A est un reste d'anthraquinone à 3 ou 4 noyaux condensés, qui contiennent un ou plusieurs autres substituants, par exemple des atomes d'halogène tels que le fluor, le chlore ou le brome, des groupes hydroxy, alcoxy, amino, acylamino, alkylamino ayant 1 à 3 atomes de carbone, acyloxy, des restes aryles portant éventuellement des substituants ou des restes hétérocycliques ayant des substituants, des groupes arylamino, le reste aryle étant de préférence un groupe phényle qui peut porter à son tour comme substituants un ou plusieurs atomes d'halogène, des groupes alkyles ou alcoxy ou des groupes phénylsulfonyles ou des groupes alkyl- ou phénylsulfonyles portant éventuellement des substituants, des restes de phénylthioéther ayant éventuellement des substituants ainsi que des groupes nitro, cyano, carboxyesters et acétyles.

Comme exemples de restes anthraquinoniques à 4 cycles on mentionne la 1,9-isothiazolanthrone, la 1,9-anthrropyrimidine ou la 1,9-pyrazolanthrone. Les restes alkyles sont de préférence des restes alkyles inférieurs pouvant avoir jusqu'à 6 atomes de carbone.

On prépare ces nouveaux colorants :

- a) en faisant réagir un colorant portant au moins un groupe de formule -NHR où R a la signification déjà mentionnée sur au moins un halogénure d'acide cycloaliphatique et halogéné de formule Z-Hal, Hal désignant un atome d'halogène,
- b) en combinant deux composants dont l'un au moins contient un groupe Z lié à un groupe aminogène, par condensation ou par copulation pour former un colorant contenant au moins un groupe Z, ce dernier ayant également la même signification que ci-dessus.

I. Variante a) du procédé.

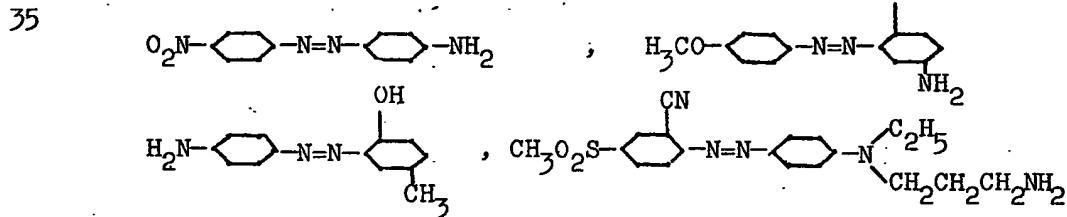
A. Agents d'acylation réagissant sur la fibre.

Comme agents d'acylation réagissant sur la fibre et servant à introduire le reste Z, on utilise par exemple les suivants : 2,2,3,3-tétrafluorocyclobutanecarbochlorure-1, 2-chloro-2,3,3-trifluorocyclobutanecarbochlorure-1, 2,2-dichloro-3,3-difluorocyclobutanecarbochlorure-1, 1-chloro-2,2,3,3-tétrafluorocyclobutanecarbochlorure-1, 1,2-dichloro-2,3,3-trifluorocyclobutanecarbochlorure-1, 1,2,2-trichloro-3,3-difluorocyclobutanecarbochlorure-1, 2,2,3,3-tétrafluorocyclobutene-4-carbochlorure-1, 2,2,3,3-tétrafluorocyclobutanesulfochlorure-1, 1-méthyl-2,2-dichloro-3,3-difluorocyclobutanecarbochlorure-1, 2,2,3,3-tétrafluoro-4,4-diméthylcyclobutanecarbochlorure-1, 2-chloro-2,3,3-trifluoro-4-phénylcyclobutanecarbochlorure-1, 3-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure.

B. Composants pouvant former le colorant.

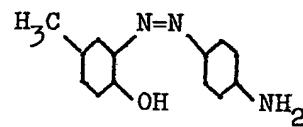
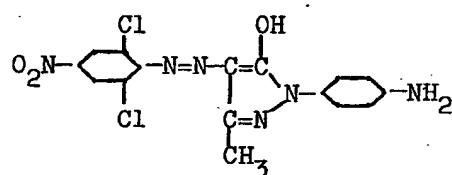
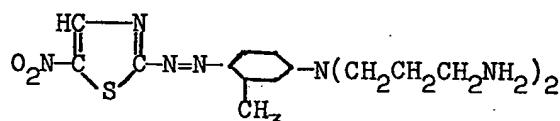
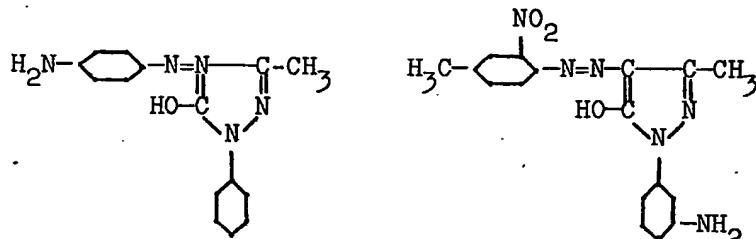
Comme composants réactifs, on mentionne par exemple les colorants suivants :

1) Colorants azoïques.



69 36157

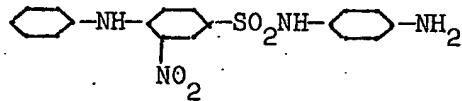
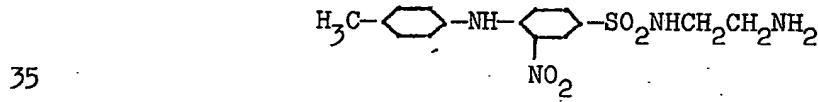
2024807

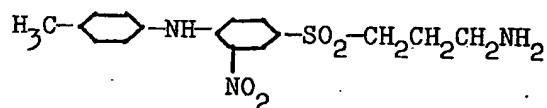
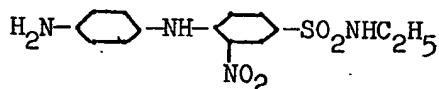


20 2) Colorants anthraquinoniques.

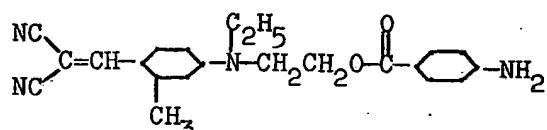
- 1,4-diaminoanthraquinone,
- 1-amino-4-hydroxyanthraquinone,
- 1,4-bis-(p-amino-anilino)-5-hydroxyanthraquinone,
- 1,4-bis-(p-amino-anilino)-5,8-dihydroxyanthraquinone,
- 25 1,4-bis-(p-amino-anilino)-2-méthylantraquinone,
- 1,5-bis-(p-amino-anilino)-4,8-dihydroxyanthraquinone,
- 1-hydroxy-4-(p-amino-anilino)-anthraquinone,
- 5-amino-1,9-isothiazolanthrone,
- 4-amino-1,9-anthrappyrimidine,
- 30 5-amino-1,9-anthrappyrimidine,
- 2- ou 3-aminobenzanthrone,
- 5- ou 8-amino-1,9-pyrazolanthrone.

30 3) Colorants nitrés.

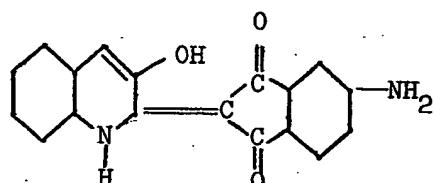




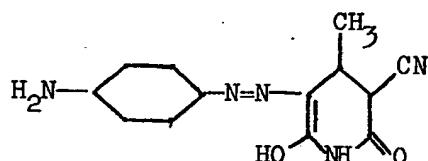
4) Colorants styryliques.



5) Colorants de quinophtalone.

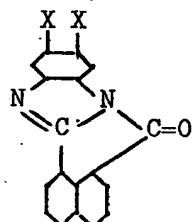


6) Colorants de pyridone.

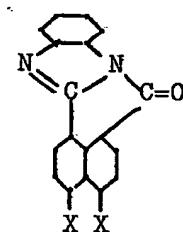


7) Colorants de périnone.

Les mélanges des colorants ayant la formule



ou la
formule



l'un des X étant dans chaque cas un groupe $-\text{NH}_2$ et l'autre X un atome d'hydrogène.

C. Conditions réactionnelles.

La réaction sur les agents d'acylation se fait généralement en ajoutant les halogénures d'acides aux amines à acyler, ceci en opérant généralement dans des solvants organiques tels que le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, / benzène, les benzènes chlorés ou

les hydrocarbures aromatiques supérieurs chlorés, le diisopropyléther, le dioxane, l'acetonitrile, l'acide acétique glacial ou à 80% ou en opérant en solution aqueuse acide ou encore en utilisant des suspensions du colorant à acyler.

5 II. Variante b) du procédé.

A. Colorants azoïques (copulation).

On peut obtenir les colorants azoïques conformes à l'invention par exemple par copulation du diazoïque d'une amine avec un copulant, au moins l'un des composants devant obligatoirement comporter un groupe Z réagissant sur la fibre.

10 1. Composants diazoïques.

Les composants diazoïques appropriés contenant le groupe Z réagissant sur la fibre sont obtenus par acylation d'un composé nitré ou hétérocyclique ayant au moins un groupe de formule $-NHR$, par exemple du 2-amino-4-méthylsulfonylnitrobenzène, 4-amino-2-méthylsulfonyl-nitrobenzène ou 2,6-dichloro-4-amino-nitrobenzène à l'aide d'un chlorure d'acide réagissant sur la fibre et ayant la formule Z-Hal, Hal étant un atome d'halogène puis par réduction subséquente du groupe nitro.

15 En outre, on peut acyler des diamines aromatiques appropriées comme la paraphénylenediamine au moyen d'un équivalent du chlorure d'acide réagissant sur la fibre et ayant la formule Z-Hal.

20 Comme composants diazoïques ne comportant pas de groupe Z réagissant sur la fibre, on peut utiliser les composants diazoïques précités ayant la formule $D-NH_2$.

25 2. Composants de copulation.

Les copulants appropriés contenant un groupe Z réagissant sur la fibre s'obtiennent par réaction d'un des composants ci-après sur un halogénure d'acide de formule Z-Hal.

30 3-amino-N,N-bis- β,β -acétoxyéthyl-aniline,

3-amino-N,N-bis- β,β -cyanéthyl-aniline,

N, γ -aminopropyl-N-éthyl-aniline.

35 Comme copulants n'ayant pas de groupe Z réagissant sur la fibre, on mentionne les suivants :

N, β -cyanéthyl-N-méthyl-aminobenzène,

N,N-di- β -hydroxyéthyl-aminobenzène,

1-N- β -cyanéthyl-N-éthyl-amino-3-méthylbenzène,

2-hydroxy-3-naphto-o-anisidide,

40 1-N- β -cyanéthyl-amino-3-méthylbenzène,

- 1-N,N-di- β -hydroxyéthyl-amino-3-rhodanobenzène,
N- β -cyanéthyl-naphtasultame-(1,8),
1-N,N-di- β -cyanéthyl-3-méthyl-aminobenzène,
N- β -cyanéthyl-N, β -hydroxyéthyl-aminobenzène,
5 N- β -cyanéthyl-2-méthyl-indole,
N, β -cyanéthyl-tétrahydroquinoléine,
N-phényl-aminobenzène,
4-hydroxy-1-méthylquinoléine-(2),
10 1-hydroxy-3-méthylbenzène,
8-hydroxyquinoléine,
3-cyano-2,6-dihydroxy-4-méthylpyridine,
1,3-dihydroxybenzène,
2-naphtylamine-5-sulfométhylamide,
15 1-hydroxy-3-cyanométhylbenzène,
1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone et l'ester acéto-acétique.

3. Diazotation et copulation.

La diazotation des composants diazoïques précités peut se faire selon des procédés connus, par exemple à l'aide d'un acide minéral et de nitrite de sodium ou avec une solution d'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique concentré.

La copulation peut également être effectuée selon des procédés connus, par exemple en milieu neutre ou acide, éventuellement en présence d'acétate de sodium ou de substances-tampons similaires agissant sur la vitesse de copulation ou encore de catalyseurs comme le diméthylformamide, la pyridine ou les sels de cette dernière.

On effectue la copulation avantageusement en combinant les composants dans une buse mélangeuse. Il s'agit d'un dispositif dans lequel on combine ensemble les liquides à mélanger dans un espace relativement restreint, l'un au moins des liquides passant dans une buse d'injection, de préférence sous pression élevée. La buse mélangeuse peut être construite par exemple selon le principe d'une pompe à jet d'eau et fonctionne de la même manière, l'introduction de l'un des liquides correspondant dans la buse à l'injection de l'eau dans une pompe à eau, et celle de l'autre liquide au raccordement formé par la partie à évacuer de la pompe à eau, cette dernière introduction du liquide pouvant également avoir lieu sous pression élevée.

Pour mélanger les composants de cette manière dans un espace restreint d'une façon rapide et éventuellement conti-

nue, on peut cependant aussi utiliser d'autres dispositifs appropriés.

III. Emploi des colorants.

Les nouveaux colorants insolubles dans l'eau, leur mè 5 larges entre eux et avec d'autres colorants azoïques conviennent parfaitement à la teinture et à l'impression du cuir, de la laine, de la soie et surtout des fibres synthétiques, par exemple acryliques ou d'acrylonitrile, de polyacrylonitrile, de polymères mixtes d'acrylonitrile avec d'autres composés vinyliques comme 10 les esters acryliques, amides acryliques, la vinylpyridine, le chlorure de vinyle ou de vinylidène, les polymères mixtes de dicyanoéthylène et d'acétate de vinyle et les polymères mixtes bloqués à base d'acrylonitrile, les fibres de polyuréthanes, les polyoléfines modifiées par traitement basique comme le polypyro- 15 pylène, le triacétate et $2\frac{1}{2}$ -acétate de cellulose et surtout les fibres polyamidiques comme le "Nylon-6, Nylon-6,6 ou Nylon-12" et les fibres de polyesters aromatiques comme celles à base d'acide téréphthalique et d'éthyléneglycol ou de 1,4-diméthylcyclohexane et enfin les polymères mixtes d'acide téréphthalique 20 et isophthalique avec l'éthyléneglycol.

La présente invention a par conséquent également pour objet un procédé de teinture ou d'impression de fibres cellulaires, surtout de coton, de laine et de fibres synthétiques principalement de fibres contenant des groupes d'amines et/ou amidiques, procédé caractérisé par le fait qu'on utilise des 25 composés ayant le caractère d'un colorant qui sont exempts de groupes aquasolubilisants et contiennent au moins un reste acyle Z réagissant sur la fibre et lié à un groupe aminogène d'un acide cycloaliphatique halogéné et surtout de l'acide 30 2,2,3,3-tétrafluorocyclobutane-1-carboxylique ou de l'acide β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylique.

Pour la teinture en bain aqueux, on utilise les colorants insolubles dans l'eau avantageusement sous forme finement divisée et on effectue la teinture avec addition de dispersants comme la lessive résiduaire de cellulose sulfitique ou des détergents synthétiques ou encore une combinaison de divers agents mouillants et dispersants. En général, il est recommandé 35 de transformer les colorants à utiliser avant la teinture en une préparation tinctoriale qui contient un dispersant et le 40 colorant finement divisé sous une forme telle que par dilution

de ces préparations tinctoriales avec de l'eau, on obtienne une fine dispersion. De telles préparations peuvent être obtenues de manière connue par exemple en broyant le colorant à l'état sec ou mouillé avec ou sans addition de dispersants lors de ce broyage.

Les colorants nouveaux conformes à l'invention tiennent les fibres contenant des groupes aminogènes et/ou amidiques, surtout la laine, en bain alcalin neutre et principalement faiblement acide, par exemple acétique. Dans certains cas, il est recommandé pour l'obtention de teintures unies sur la laine d'ajouter au bain des dérivés de polyglycoléther qui contiennent en moyenne au moins 10 groupes $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ et qui proviennent de monoamines contenant un reste hydrocarburé aliphatique ayant au moins 20 atomes de carbone. Les colorants conformes à l'invention présentent l'avantage de teindre de manière satisfaisante les fibres de "Nylon" dans un intervalle très large du pH allant des valeurs acides jusqu'aux valeurs alcalines de ce dernier.

Les teintures ou impressions obtenues avec ces colorants sur les fibres de polyamide et de laine se distinguent par des solidités remarquables au mouillé et surtout par une solidité excellente à la lumière, au lavage, à la sueur, au foulon et à l'eau.

Les composés nouveaux conviennent également de préférence à la teinture de fibres entièrement synthétiques, par exemple de polyester ou de "Nylon", au sein de solvants organiques, par exemple dans du perchloréthylène contenant ou non une addition de 10% de diméthylformamide.

Pour obtenir en milieu aqueux des teintures corsées sur des fibres de téraphthalate de polyéthylène, il est indiqué d'ajouter au bain de teinture un agent de gonflement ou d'effectuer l'opération de teinture sous pression et à des températures supérieures à 100°C, par exemple à 120°C. Comme agents de gonflement, on peut utiliser des acides carboxyliques aromatiques, comme l'acide salicylique, des phénols comme le o- ou p-hydroxydiphényle et des composés aromatiques halogénés comme le o-dichlorobenzène ou le diphényle.

Pour la thermofixation du colorant, on chauffe le tissu foulardé de polyester avantageusement après un séchage préalable, effectué par exemple dans un courant d'air sec à des températures dépassant 100°C et comprises, le cas échéant,

entre 180 et 210°C.

Les teintures obtenues selon le procédé de l'invention peuvent subir un traitement subséquent par exemple par chauffage dans une solution aqueuse d'un détergent non ionique. Au lieu de 5 l'imprégnation, on peut aussi appliquer selon le procédé de l'invention les colorants précités par impression. A cet effet, on utilise par exemple une couleur d'impression qui contient en plus des agents auxiliaires habituels en impression, tels que des mouillants et des épaississants, le colorant finement dispersé.

10 Selon le procédé de l'invention, on obtient des teintures et des impressions corsées ayant de bonnes solidités.

On peut également utiliser les colorants insolubles dans l'eau conformes à l'invention pour la teinture dans la masse de filage de polyamides, polyesters et polyoléfines. Le polymère à colorer est mélangé avantageusement sous forme de poudre, de granules ou de copeaux, ou à l'état d'une solution de filage terminée ou encore à l'état fondu avec le colorant, lequel est incorporé à l'état sec ou sous forme de dispersions ou solutions dans un solvant éventuellement volatil. Après la dispersion homogène du colorant dans la solution ou dans le produit fondu formé par le polymère, on transforme de manière connue le mélange par coulée, à la presse ou/par extrudage en des fibres, des filés, des monofils, des pellicules, etc.

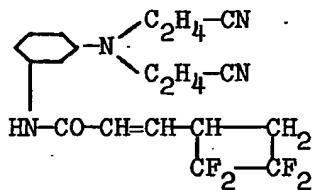
Dans les exemples non limitatifs ci-après, les parties 25 et pourcent s'entendent, sauf mention contraire, en poids et les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Procédé I.

N-bis-β-cyanéthyl-3-[β-(2', 2', 3', 3'-tétrafluorocyclobutyl-acryloyl) amido-aniline.

30 On dissout 5,3 parties de N-bis-β-cyanéthyl-3-aminoaniline dans de l'acide acétique glacial, on fait réagir avec un léger excès de β-(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylochlorure et on agite le mélange pendant un certain temps. On obtient une solution du produit ayant la formule

35

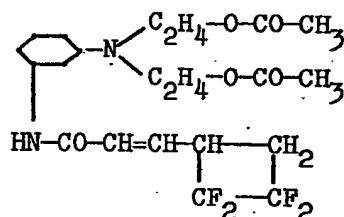


Procédé II.

N-bis- β -acétoxyéthyl-3- β -(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acryl)Z-amido-aniline.

On dissout 14 parties de N-bis-acétoxyéthyl-3-amino-5 aniline dans de l'acide acétique glacial. On ajoute un excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite le mélange pendant un certain temps. Après la détermination du titre de copulation, le produit ayant la formule

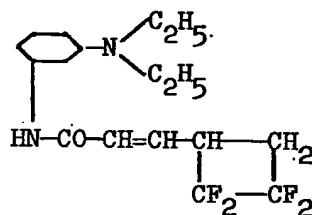
10



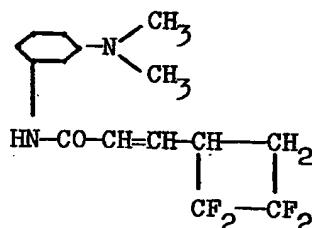
15 peut être utilisé sans purification supplémentaire.

De manière analogue, on prépare les copulants ci-après:

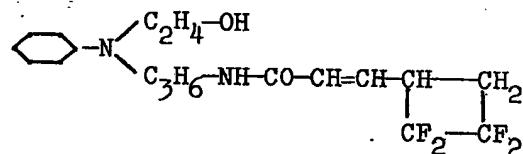
20



25

Procédé III.

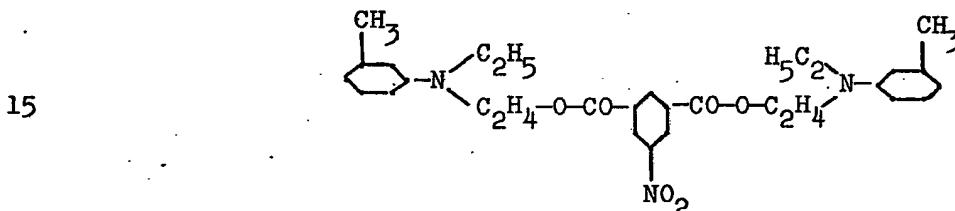
On dissout 9,7 parties de N- β -hydroxyéthyl-N- γ -amino-propyl-aniline dans de l'acide acétique glacial, on ajoute un excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite la solution pendant un certain temps. Après détermination du titre de copulation, le produit ayant la formule



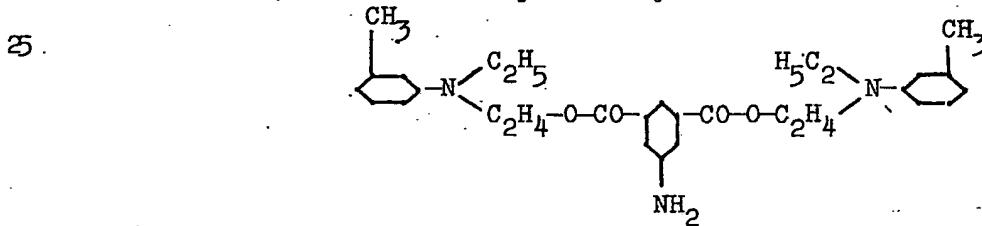
peut être utilisé sans nouvelle purification.

Procédé IV.

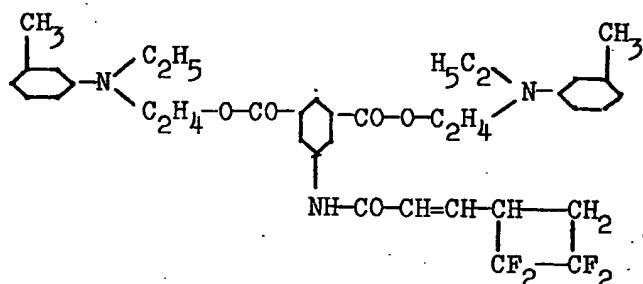
On dissout 24,8 parties de chlorure 5-nitro-isophtalique dans du chlorobenzène. On ajoute goutte à goutte une solution 5 de 35,8 parties de N-éthyl-N-hydroxyéthyl-m-toluidine dans du chlorobenzène et on agite le mélange pendant un certain temps à 100°C. On verse ensuite la solution chaude dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium. On agite le précipité pendant un délai court puis un élimine le chlorobenzène par entraînement à la vapeur d'eau. On sépare la phase aqueuse et on reprend le produit 10 gommeux dans du chloroforme. On élimine l'eau restante et on distille le chloroforme. On obtient le produit ayant la formule



On met en suspension 10,6 parties du produit ainsi obtenu dans de l'alcool éthylique et on effectue l'hydrogénéation 20 en ajoutant du charbon palladié comme catalyseur. On distille ensuite l'alcool et on laisse reposer le produit huileux pendant un temps prolongé à la température ordinaire, ce qui le fait cristalliser ; on obtient un produit ayant la formule



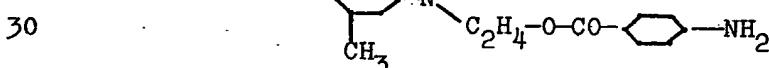
30 On dissout 11,9 parties de l'amino aminé ainsi obtenu dans de l'acide acétique glacial à la température ordinaire. On ajoute ensuite un excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite le tout pendant la nuit à la température ordinaire. Après détermination du titre de copulation, on peut 35 utiliser le produit ayant la formule



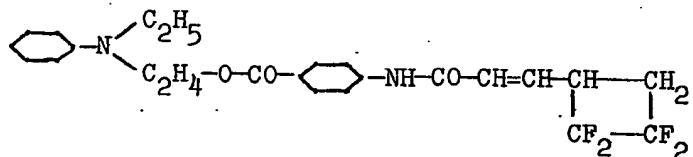
sans purification supplémentaire.

Procédé V.

- 10 On met en suspension 161 parties de chlorure de p-nitrobenzoyle (à 95,1%) dans du chlorobenzène et on chauffe le mélange à 80°. On ajoute goutte à goutte une solution de 147,4 parties de N-éthyl-N-β-hydroxyéthyl-m-toluidine dans du chlorobenzène. On agite pendant un certain temps puis on verse le
- 15 mélange réactionnel dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium, on agite encore, la solution au début fortement alcaline devenant progressivement acide. On règle le pH à 7 au moyen d'hydroxyde de sodium, on élimine le chlorobenzène par entraînement à la vapeur d'eau et on laisse refroidir le résidu aqueux
- 20 ce qui fait cristalliser le produit. Après filtration, on lave le résidu soigneusement avec de l'eau et on le sèche. Le produit obtenu est remis en suspension dans de l'éthanol et hydrogéné en ajoutant du charbon palladié comme catalyseur. On chauffe ensuite la suspension jusqu'à l'ébullition, on la filtre à chaud
- 25 et on concentre le filtrat. On filtre le précipité et on le lave avec de l'éthanol. Après séchage sous vide, on obtient un produit ayant la formule

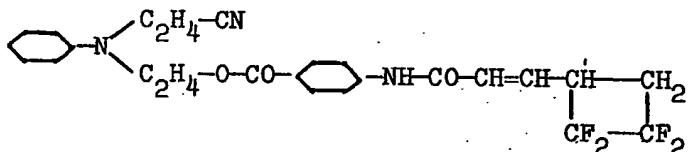


On dissout 14,9 parties de ce produit dans de l'acide acétique glacial. On ajoute un faible excès de β-(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite la solution pendant un certain temps. On obtient le produit ayant la formule



qui est dissous dans l'acide acétique glacial. Après détermination du titre de copulation, on peut utiliser directement cette solution.

De la même manière, on prépare le composant copulant 5 ayant la formule

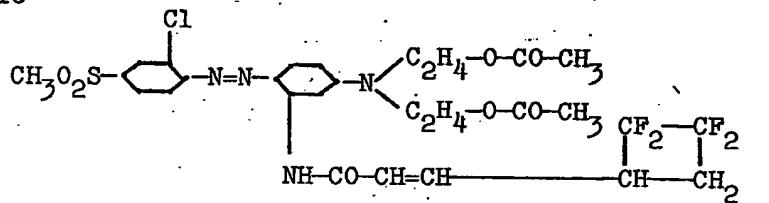


10

EXEMPLE 1

On introduit 1,4 partie de nitrite de sodium dans 30 parties en volume d'acide sulfurique et on agite le mélange pendant 30 minutes. A une température de 20-25°, on ajoute 4,11 parties de 4-amino-3-chloro-phényle-méthylsulfone et on agite pendant un moment. Après cela, on détruit le nitrite en excès à l'aide d'urée.

On ajoute goutte à goutte cette solution à une température d'au plus 10° à une solution de 9,2 parties de N-bis-β-acétoxyéthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)7-amido-aniline dans 125 parties d'acide acétique à 80%, on agite pendant la nuit à 0-10° puis on précipite le colorant par addition d'eau glacée. Après filtration, on lave le colorant jusqu'à neutralité et on le sèche sous vide. On obtient un colorant ayant 25 la formule



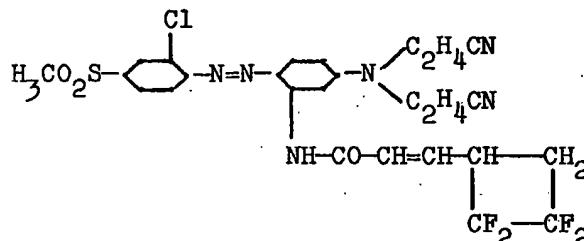
30

qui teint les fibres de "Nylon" en des nuances orange ayant une excellente solidité au lavage.

EXEMPLE 2

Quand on utilise à la place de la N-bis-β-acétoxy-éthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)7-amido-aniline précitée 7,9 parties de N-bis-β-cyanéthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)7-amido-aniline, on obtient un colorant ayant la formule

5



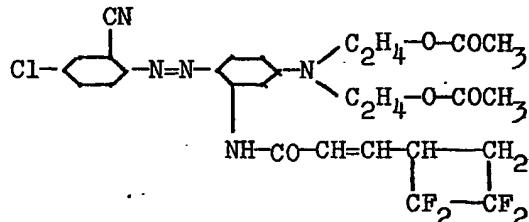
qui teint les filés de laine en des nuances de couleur orange.

EXEMPLE 3

On introduit 3,1 parties de 2-cyano-4-chloro-aniline
10 dans 20 parties en volume d'acide chlorhydrique 2n. A une température de 0-5°, on diazote le produit avec de la solution 4n de nitrite de sodium et on agite pendant un certain temps. On détruit ensuite à l'aide d'urée le nitrite en excès.

On introduit goutte à goutte cette solution à une température d'au plus 10° dans une solution de 9,2 parties de N-bis-β-acétoxyéthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)γ-amido-aniline dans 125 parties d'acide acétique à 80%,
15 on agite pendant la nuit à 0-10° et on précipite le colorant par addition d'eau glacée. Après filtration, on lave le colorant
20 jusqu'à neutralité et on le sèche sous vide. On obtient un colorant ayant la formule

25

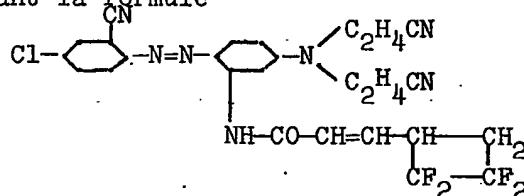


qui teint les fibres de "Nylon" en des nuances rouge jaunâtre ayant une excellente solidité au lavage.

30

EXEMPLE 4

Quand on utilise à la place de la N-bis-β-acétoxyéthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)γ-amido-aniline précitée, 7,9 parties de N-bis-β-cyanéthyl-3-β-(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo)γ-amido-aniline, on obtient
35 un colorant ayant la formule



40 qui teint les fibres de laine en des nuances rouge orange.

69 36157

21

2024807

Lorsqu'on copule les diazoïques des amines indiquées dans la colonne I du tableau ci-après avec les copulants indiqués dans la colonne II dans les conditions mentionnées dans l'exemple 1, on obtient des colorants de dispersion réactifs qui teignent 5 les fibres polyamidiques dans la nuance donnée dans la colonne III, sauf l'application à un autre genre de fibres.

| | I | II | III |
|---|--|---|------------------|
| 1 | <p><chem>C2CC(=O)SC3=C(N)NC(=N)C3=C2</chem></p> | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem></p> | violet rougeâtre |
| 2 | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)Nc1ccc([N+]([O-])=O)cc1</chem></p> | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem></p> | bleu |
| 3 | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem></p> | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem></p> | rouge |
| 4 | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)Nc1ccc([N+]#Cc2ccc(O)cc2)cc1</chem></p> | <p><chem>CC(C(F)(F)F)C(C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F)C(=O)NCC(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem></p> | violet |

69 36157

23

2024807

| | I | II | III |
|---|---|----|--------|
| 5 | | | rouge |
| 6 | | | rouge |
| 7 | | | violet |
| 8 | | | rouge |

69 36157

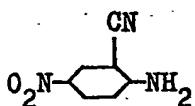
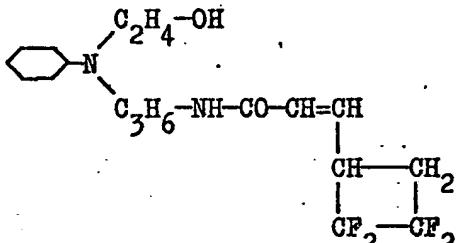
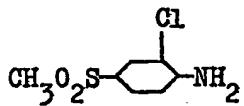
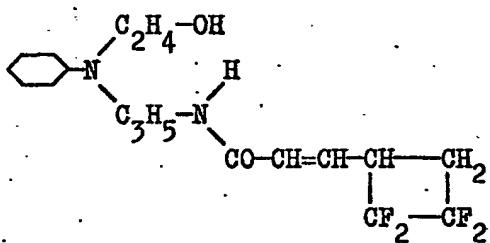
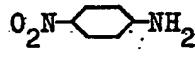
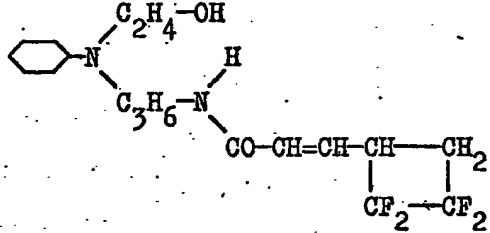
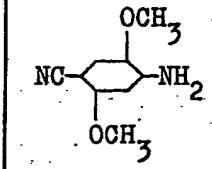
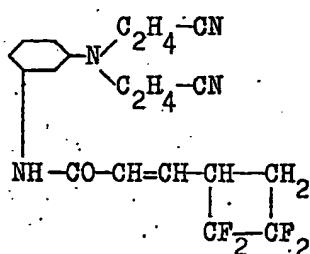
24

2024807

| | I | II | III |
|----|---|----|------------------------------|
| 9 | | | rouge orange. |
| 10 | | " | violet sur poly- ester |
| 11 | | " | rouge |
| 12 | | | rouge |
| 13 | | " | rouge |
| 14 | | | violet rougeâtre |

| | I | II | III |
|----|---|---|-----------------|
| 15 | <chem>CC(=O)c1ccc(N)cc1OC(C)C</chem> | <chem>CC(=O)c1ccc(N(CC(F)(F)F)C(F)(F)F)cc1</chem> | jaune orange |
| 16 | <chem>CC(=O)S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1</chem> | <chem>CC(=O)c1ccc(N(CC(F)(F)F)C(F)(F)F)cc1</chem> | orange |
| 17 | <chem>Clc1ccc(N)cc1C(F)(F)F</chem> | <chem>CC(=O)c1ccc(N(CC(F)(F)F)C(F)(F)F)cc1</chem> | orange rouge |
| 18 | " | <chem>CC(=O)c1ccc(N(CC(F)(F)F)C(F)(F)F)cc1</chem> | orange |

| | I | II | III |
|----|---|----|-----------------|
| 19 | | | rouge orange |
| 20 | " | | jaune d'or |
| 21 | | | rouge orange |
| 22 | " | | orange |

| | I | II | III |
|----|---|--|----------|
| 23 |  |  | violet |
| 24 |  |  | orange |
| 25 |  |  | orange |
| 26 |  |  | écarlate |

| | I | II | III |
|----|--|---|-------------------------------|
| 27 | <p>Chemical structure I-27: A cyclohexyl ring substituted with a dimethylamino group (-NH₂) at position 4 and two methoxy groups (-OCH₃) at positions 1 and 2.</p> | <p>Chemical structure II-27: N,N'-bis(2-((4-(dimethylamino)cyclohexyl)carbamoyl)ethyl)-N,N'-dipropylbenzidine.</p> | écarlate |
| 28 | <p>Chemical structure I-28: A cyclohexyl ring substituted with a dimethylamino group (-NH₂) at position 4 and a 4-nitrophenyl group (-O-C₆H₄-Cl(-o)) at position 1.</p> | <p>Chemical structure II-28: N,N'-bis(2-((4-(4-nitrophenyl)cyclohexyl)carbamoyl)ethyl)-N,N'-dipropylbenzidine.</p> | rouge bleuté sur polyester |
| 29 | <p>Chemical structure I-29: A cyclohexyl ring substituted with a dimethylamino group (-NH₂) at position 4 and a 4-nitrophenyl group (-O-C₆H₄-Cl(-o)) at position 1.</p> | <p>Chemical structure II-29: N,N'-bis(2-((4-(4-nitrophenyl)cyclohexyl)carbamoyl)ethyl)-N,N'-dipropylbenzidine with a methyl group (-CH₃) on the nitrogen atom.</p> | rouge bleuté sur polyester |
| 30 | <p>Chemical structure I-30: A cyclohexyl ring substituted with a dimethylamino group (-NH₂) at position 4 and a 4-nitrophenyl group (-O-C₆H₄-Cl(-o)) at position 1.</p> | <p>Chemical structure II-30: N,N'-bis(2-((4-(4-nitrophenyl)cyclohexyl)carbamoyl)ethyl)-N,N'-dipropylbenzidine with a different side chain.</p> | rouge bleuté |
| 31 | <p>Chemical structure I-31: A cyclohexyl ring substituted with a dimethylamino group (-NH₂) at position 4 and a 4-acetylthienothiopyran-2-yl group at position 1.</p> | <p>Chemical structure II-31: N,N'-bis(2-((4-(4-acetylthienothiopyran-2-yl)cyclohexyl)carbamoyl)ethyl)-N,N'-dipropylbenzidine.</p> | violet |

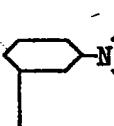
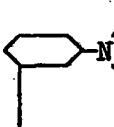
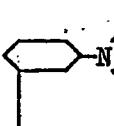
| | I | II | III |
|----|--|----|--------------|
| 32 | $\text{H}_2\text{NO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ | | orange jaune |
| 33 | $\text{H}_3\text{C}-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ | " | rouge orange |
| 34 | $\text{H}_2\text{NO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ | | orange jaune |
| 35 | 4-Nitro-anilin | | rouge |

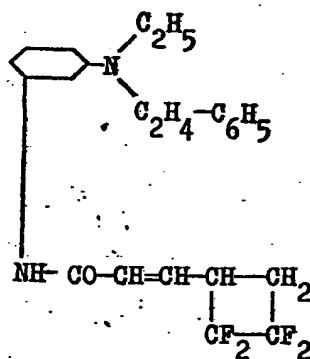
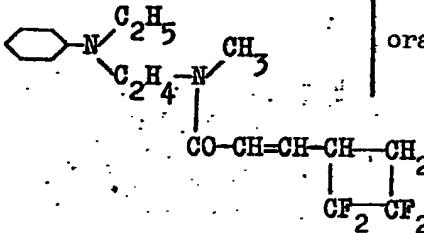
| N°. | I | II | III |
|-----|------------------------------------|----|----------------|
| 36 | 2-chloro-4-nitro-aniline | | rouge bleu-té |
| 37 | 2-cyano-4-chloro-aniline | | rouge jaunâtre |
| 38 | 2-chloro-4-nitro-aniline | | rouge jaunâtre |
| 39 | 2-chloro-4-méthyl-sulfonyl-aniline | | orange |

| N°. | I | II | III |
|-----|------------------------------------|----|------------------|
| 40 | 2-chloro-4-méthyl-sulfonyl-aniline | | orange sur laine |
| 41 | 2-cyano-4-chloro-aniline | | rouge jaunâtre |
| 42 | " | | rouge jaunâtre |
| 43 | " | | rouge jaunâtre |

2024807

| N°. | I | II | III |
|-----|--------------------------|---|-------------------|
| 44 | 4-nitro-aniline | <p style="text-align: center;"> $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{OF}_2$ </p> | rouge |
| 45 | 2-cyano-4-nitro-aniline | <p style="text-align: center;"> $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ </p> | violet |
| 46 | 2-cyano-4-chloro-aniline | <p style="text-align: center;"> $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ </p> | rouge Jaunâtre |
| 47 | 2-cyano-4-chloro-aniline | <p style="text-align: center;"> $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ </p> | rouge Jaunâtre |

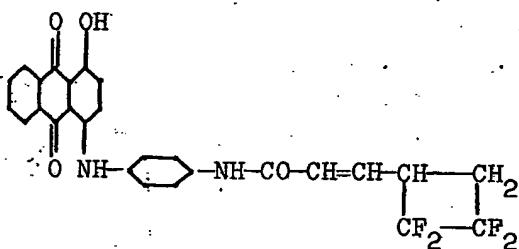
| N° | I | II | III |
|----|------------------------------------|---|--------------|
| 48 | 2-chloro-4-nitro aniline |  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2)-\text{CH}_2$ | rouge bleuté |
| 49 | 2-trifluorométhyl-4-chloro-aniline |  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2)-\text{CH}_2$ | rouge orange |
| 50 | 2,5-dimethoxy-4-cyano-aniline |  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2)-\text{CH}_2$ | rouge |
| 51 | 2-chloro-4-méthyl-sulfonyl-aniline |  $\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CF}_2\text{CF}_2)-\text{CH}_2$ | orange |

| N°. | I | II | III |
|-----|------------------------------------|--|--------------|
| 52 | 4-aminosulfonyl-aniline |  | orange jaune |
| 53 | 2-cyano-4-chloro-aniline |  | orange |
| 54 | 2-chloro-4-méthyl-sulfonyl-aniline | " | orange |

EXEMPLE 5

On met en suspension 4 parties de 1-hydroxy-4-(p-ami-nophényl)-amino-anthraquinone dans 50 parties en volume d'acide acétique glacial. On ajoute un faible excès de β -(2,2,3,3-tétra-fluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite le mélange pendant un certain temps. On verse ensuite le produit dans de l'eau glacée, on le filtre et on lave le résidu soigneusement avec de l'eau. Après séchage sous vide, on obtient un colorant ayant la formule

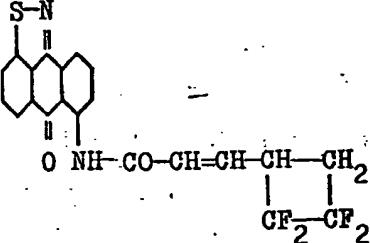
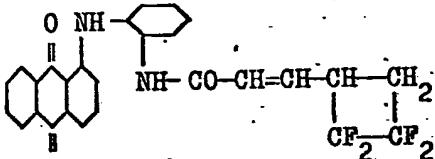
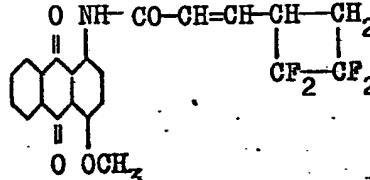
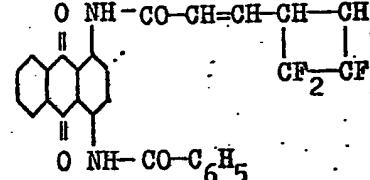
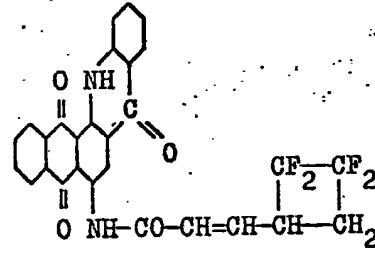
10



15

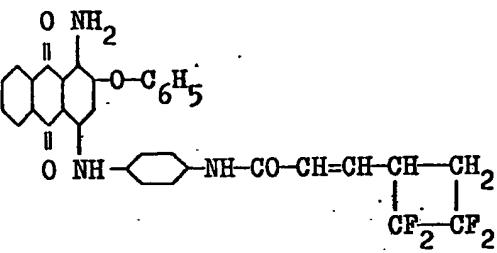
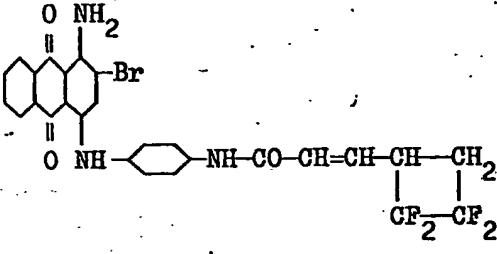
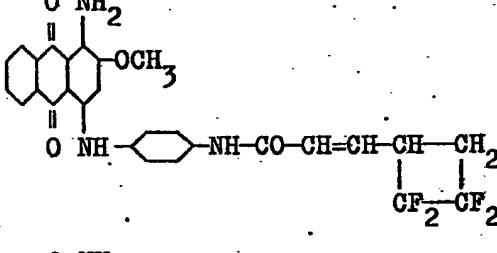
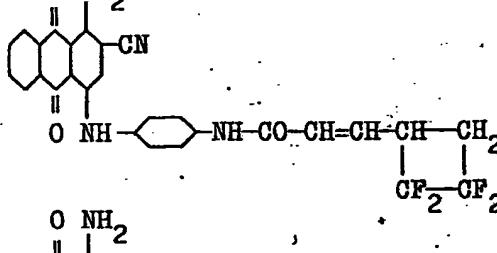
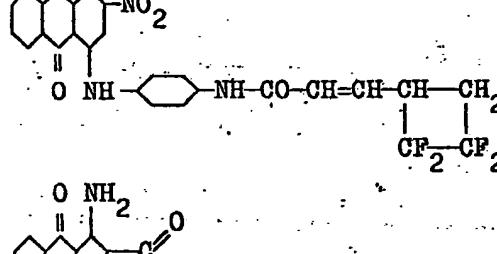
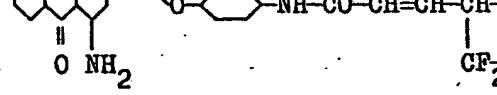
qui teint les fibres de "Nylon" en des nuances bleues.

De manière analogue, on peut obtenir à partir des aminoanthraquinones appropriées les colorants suivants :

| | | <u>Nuance sur polyamide</u> |
|---|--|-----------------------------|
| 1 |  <p>Chemical structure 1: A quinoline ring system substituted with a 4-(2-(4-(2,2,2-trifluoroethyl)acryloyl)amino)phenyl group.</p> | jaune |
| 2 |  <p>Chemical structure 2: A quinoline ring system substituted with a 4-(2-(4-(2,2,2-trifluoroethyl)acryloyl)amino)phenyl group.</p> | rouge orange |
| 3 |  <p>Chemical structure 3: A quinoline ring system substituted with a 4-(2-(4-(2,2,2-trifluoroethyl)acryloyl)amino)phenyl group and a methoxy group at position 8.</p> | jaune d'or |
| 4 |  <p>Chemical structure 4: A quinoline ring system substituted with a 4-(2-(4-(2,2,2-trifluoroethyl)acryloyl)amino)phenyl group and a phenylcarbamoyl group at position 8.</p> | écarlate |
| 5 |  <p>Chemical structure 5: A quinoline ring system substituted with a 4-(2-(4-(2,2,2-trifluoroethyl)acryloyl)amino)phenyl group and a 2,2-dioxycarbonyl group at position 8.</p> | bleu |

2024807

| | | <u>Nuance sur poly-</u> <u>amide</u> |
|----|--|---|
| 6 | | bleu |
| 7 | | bleu |
| 8 | | bleu |
| 9 | | bleu |
| 10 | | bleu |

| | | Nuance sur Polyamide |
|----|---|----------------------|
| 11 |  <p>Chemical structure 11: A quinoline derivative with an amino group at position 2, an amide group at position 4 (linked to a phenyl ring), and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 6.</p> | violet |
| 12 |  <p>Chemical structure 12: A quinoline derivative with an amino group at position 2, a bromine atom at position 4, and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 6.</p> | violet |
| 13 |  <p>Chemical structure 13: A quinoline derivative with an amino group at position 2, a methoxy group at position 4, and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 6.</p> | violet |
| 14 |  <p>Chemical structure 14: A quinoline derivative with an amino group at position 2, a cyano group at position 4, and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 6.</p> | bleu verdâtre |
| 15 |  <p>Chemical structure 15: A quinoline derivative with an amino group at position 2, a nitro group at position 4, and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 6.</p> | vert bleuté |
| 16 |  <p>Chemical structure 16: A quinoline derivative with two amino groups at positions 2 and 6, and a 4-(2,2,2-trifluoroethyl)amino group at position 4.</p> | bleu |

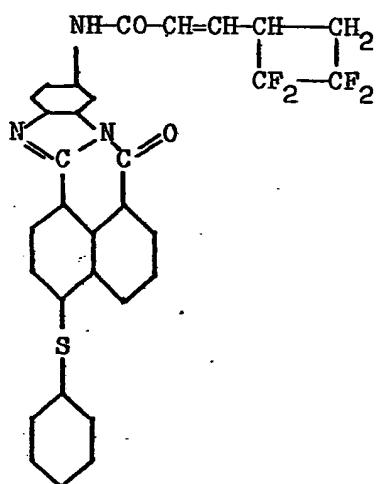
Nuance sur polyamide

| | | |
|----|--|------|
| 17 | | bleu |
| 18 | | bleu |
| 19 | | bleu |
| 20 | | bleu |
| 21 | | bleu |

EXEMPLE 6

A une suspension de 3,9 parties de 4'-thiophénoxy-1,2-naphtoylène-4-aminobenzimidazole dans 80 parties d'acide acétique glacial, on ajoute à la température ordinaire et goutte à goutte un faible excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure, on agite le mélange pendant une nuit et on précipite le colorant par addition d'eau glacée. Après filtration, on lave le colorant jusqu'à neutralité et on le sèche sous vide. Il répond à la formule

10



15

20

et il teint les fibres de polyamide et de polyester en des nuances jaune d'or ayant de bonnes solidités générales.

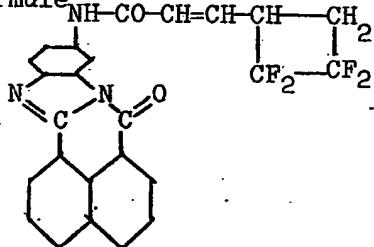
EXEMPLE 7

25

On met en suspension 11,4 parties de 4-amino-naphtoylène-benzimidazole dans 160 parties d'acide acétique glacial. On introduit goutte à goutte à 25° un faible excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure, on chauffe à 40-45° et on agite pendant une nuit, puis on précipite le colorant par addition d'eau glacée, on le filtre, on le lave jusqu'à neutralité et on le sèche sous vide. On obtient un colorant ayant la formule

30

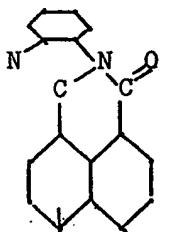
35



qui teint les fibres de polyamide ou de polyester en des nuances jaune verdâtre.

De manière analogue, on obtient à partir de l'aminopérimone correspondante le colorant

5



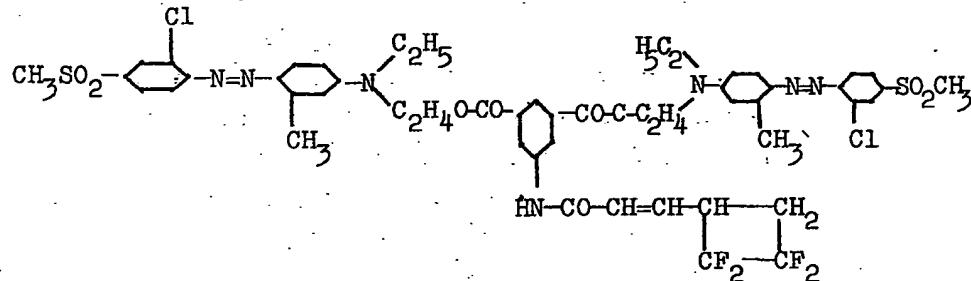
10

Nuance sur polyamide ; jaune

EXEMPLE 8

On diazote 2,3 parties de 3-chloro-4-amino-phénylène-méthylsulfone (à 90,5%) à 20-25° au moyen de 100 parties en volume d'acide nitrosylsulfurique à 0,5n, on agite le mélange pendant 1 heure et on le dilue avec 20 parties en volume d'un mélange d'acide acétique glacial et d'acide propionique (6:1).
On introduit goutte à goutte cette solution du diazoïque à 0-5° dans une solution de 3,6 parties de l'amine utilisée (procédé IV) dans 100 parties en volume d'acide acétique glacial/acide propionique 6:1. Après 3 heures, la copulation est terminée. On précipite le colorant ayant la formule

25



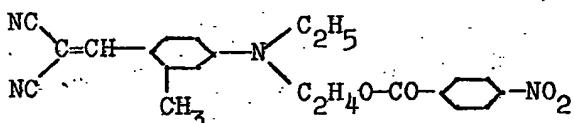
30

par addition de solution d'acétate de sodium, on le filtre, on le lave à neutralité et on le sèche. On obtient un produit rouge orange qui teint les fibres de "Nylon" en des nuances rouges.

35

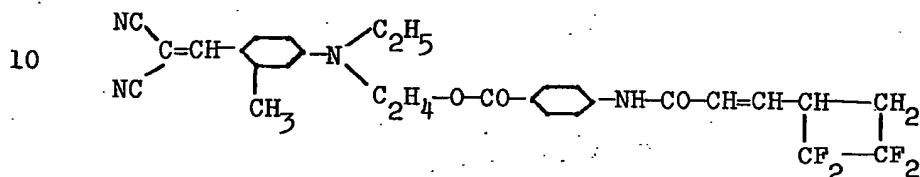
EXEMPLE 9

On soumet 4 parties du produit ayant la formule

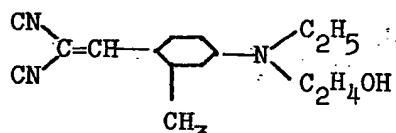


2024807

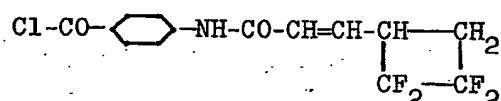
à l'hydrogénéation dans de l'acetonitrile contenant un catalyseur à 10% de palladium sur du charbon jusqu'à absorption de la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire le groupe nitro. La chromatographie en couche mince n'indique plus la présence du produit de départ. On élimine par distillation l'acetonitrile et on fait réagir le résidu dans de l'acide acétique glacial sur un faible excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure. On obtient le colorant ayant la formule



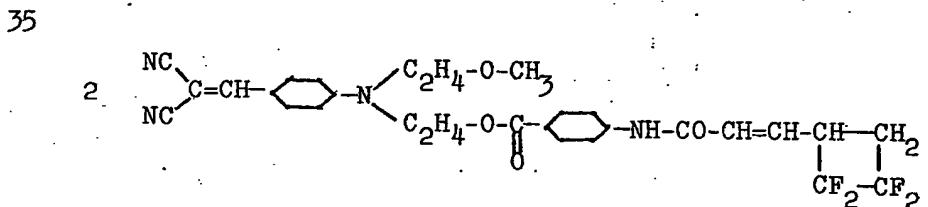
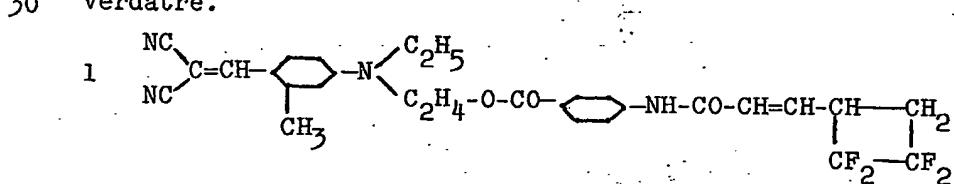
15 On obtient également le même produit par acylation du composé ayant la formule

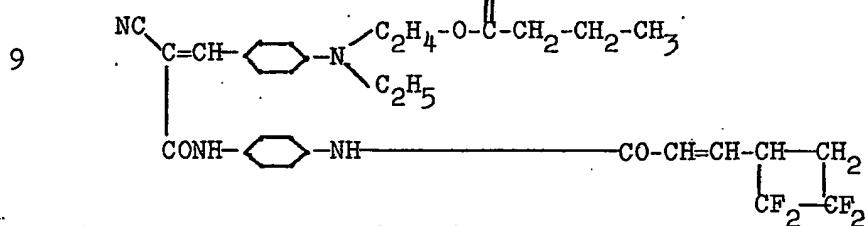
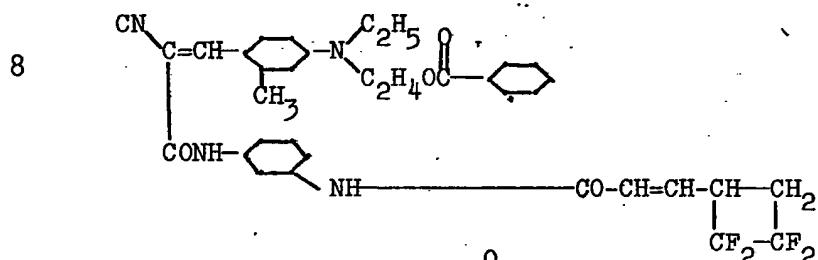
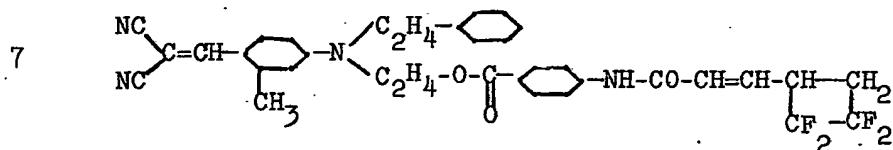
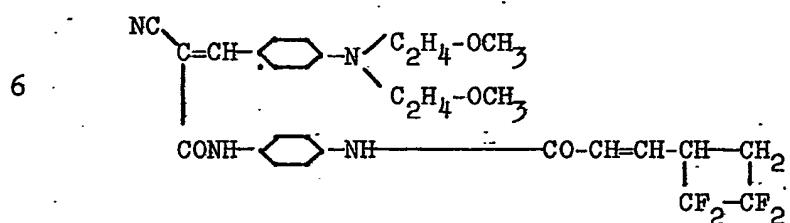
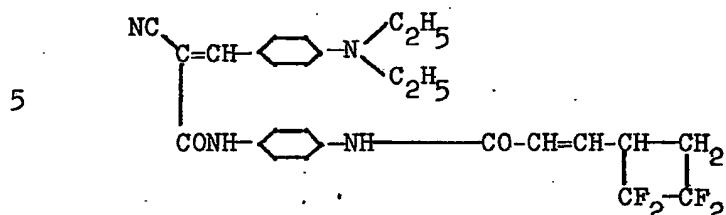
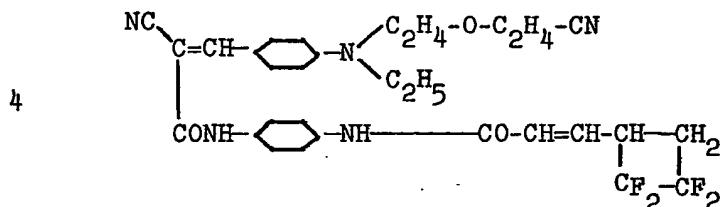
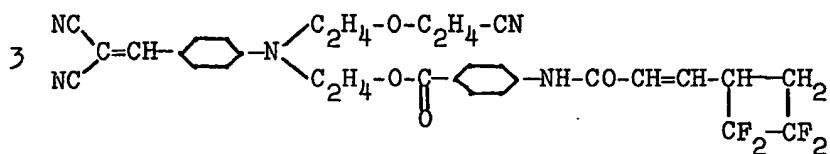


20 au moyen du chlorure d'acide ayant la formule



25 Ce chlorure d'acide est obtenu par acylation de l'acide p-aminobenzoïque à l'aide de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et réaction subséquente sur le chlorure de thionyle. De manière analogue, on obtient les colorants ci-après qui teignent tous les fibres de polyamide en des nuances jaune verdâtre.

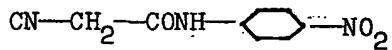




EXEMPLE 10

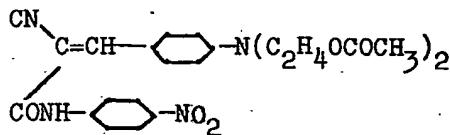
Par condensation de la p-nitro-aniline avec l'acide cyano-acétique dans du toluène et élimination azéotrope de l'eau libérée, on obtient le dérivé ayant la formule

5



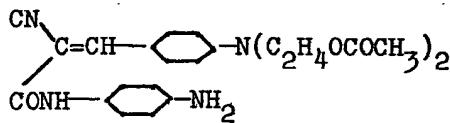
On condense 4,3 parties de ce produit dans 50 parties en volume de méthanol en présence de 5 gouttes de pipéridine avec 5,9 parties de N,N-di- β -acétoxyéthyl-p-aminobenzaldéhyde. On obtient 10 avec un bon rendement le produit ayant la formule

15



Par réduction catalytique au moyen de nickel de Raney dans du diméthylformamide, jusqu'à absorption de la quantité d'hydrogène nécessaire pour réduire le groupe nitro, on obtient ensuite le produit ayant la formule

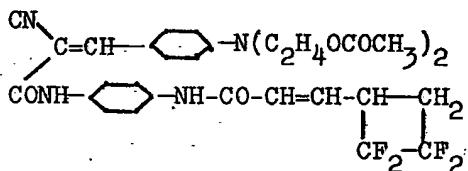
20



25

On ajoute à 2,25 parties de ce produit dans 20 parties en volume d'acide acétique glacial et à 15-20° un faible excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure et on agite le tout pendant 20 heures à 15-20°. On filtre par aspiration 30 le colorant ayant la formule

30



on le lave avec du méthanol et on le sèche. Il teint les fibres de polyamide en des nuances jaune verdâtre très vives.

EXEMPLE 11

35

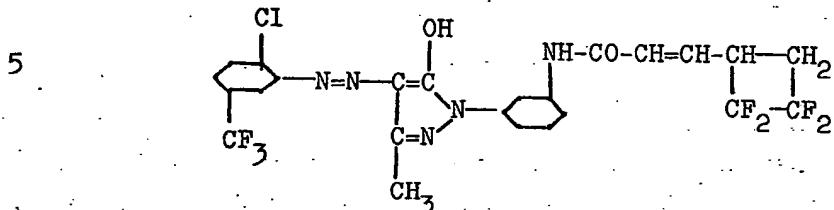
On diazote de façon habituelle 19,55 parties de 3-amino-4-chlorobenzotrifluorure et on copule/diazoïque avec 19 parties de 1-(3'-aminophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone. On isole le nouveau colorant monoazoïque et on le sèche.

40

On disperse 19,77 parties de ce colorant dans 200 parties de toluène et on ajoute goutte à goutte à 60° et en 20 minutes un faible excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobu-

2024807

tyl)-acrylo-chlorure contenu dans 20 parties de toluène. On chauffe le mélange à 60° et on l'agitent encore 6 heures. Après refroidissement, on isole le colorant nouveau ayant la formule



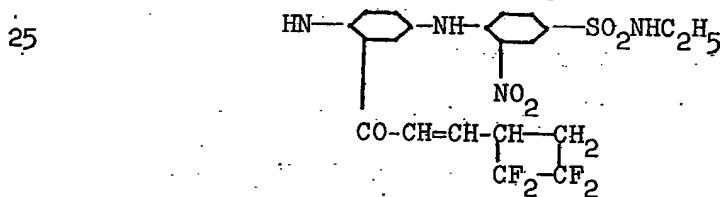
10 on le lave avec de l'éther de pétrole et on le sèche. Il est une poudre jaune qui teint les fibres de polyamides en de belles nuances jaunes d'excellente solidité.

On obtient un colorant ayant les mêmes qualités avantageuses quand on utilise comme copulant la 1-(4'-aminophényl)-3-méthyl-5-pyrazolone.

EXEMPLE 12

On dissout 33,6 parties de 4'-amino-3-nitro-diphénylamine-1-sulfonyl-N-éthylamide dans de l'acide acétique glacial et on agite la solution avec un léger excès de β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure jusqu'à l'achèvement de la réaction. On précipite le colorant par addition d'eau, on l'isole et on le sèche sous vide.

Le colorant difficilement soluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques, a la formule

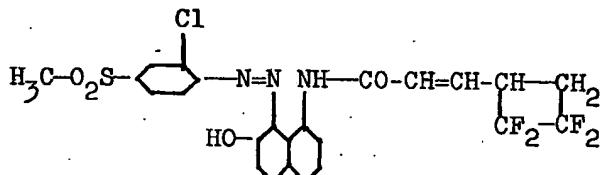


30 et il est une poudre jaune teignant les fibres de polyamide en des nuances jaunes d'une très bonne solidité au mouillé.

EXEMPLE 13

On diazote 20,55 parties de 4-amino-3-chlorophényl-méthylsulfone et on copule à 0-5° le diazoïque avec 37,3 parties de 1-[β -(2',2',3',3'-tétrafluorocyclobutyl-acrylo) γ -amino-7-hydroxynaphtalène en milieu faiblement alcalin pour obtenir le colorant monoazoïque.

Le colorant insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques et ayant la formule



est isolé et séché sous vide. Il est une poudre foncée qui teint les fibres de polyamide et de laine en des nuances rouge écarlate brillantes, ayant de très bonnes solidités au mouillé.

EXEMPLE 14

10 On met en suspension dans du chlorobenzène 5,9 parties de 5-amino-1,9-pyrazolanthrone. On ajoute goutte à goutte à la température ordinaire un faible excès de β -(2,2,3,3-tétr-fluorocyclobutyl)-acrylo-chlorure, on chauffe à 80° et on agite le mélange pendant un certain temps. On laisse refroidir,
 15 on filtre le produit et on le lave avec du chlorobenzène froid. Après séchage sous vide, on obtient le N- β -(2',2',3',3'-tétra-fluorocyclobutyl)-acrylamide de la 5-amino-1,9-pyrazolanthrone qui teint les polyamides en des nuances jaunes.

EXEMPLE 15

20 On entre à 30° avec 10 parties d'un tricot de "Nylon 6,6 (Helanca)" dans un bain de teinture contenant dans 400 parties en volume d'eau 8 parties de bicarbonate de sodium et 2 parties d'une dispersion aqueuse à 5% du colorant préparé selon l'exemple 1, laquelle a un pH de 7,9. On chauffe le tout en 45 minutes à l'ébullition et on effectue la teinture pendant 75 minutes au bouillon. On rince à fond la matière textile avec de l'eau et on la sèche. On obtient ainsi une teinture de couleur orange.

EXEMPLE 16

30 Dans un bain de teinture contenant dans 400 parties d'eau 0,8 partie du produit d'addition de 9 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole de nonylphénol et 2 parties d'une dispersion à 5% du colorant décrit dans l'exemple 1, on commence à 30° et dans un appareil de teinture à haute température, à 35 teindre 10 parties d'un tissu tricot de polyester (tricot de polyester texturé "Crimplene"). Le pH du bain est de 7,0. On porte la température en 15 minutes jusqu'à 120°, ceci sous une pression d'environ 2 atm. On effectue la teinture à 120° pendant 45 minutes puis on refroidit en l'espace de 10 minutes 40 jusqu'à 65°. On rince à froid le textile et on le sèche. On

obtient une teinture orange.

EXEMPLE 17

On entre à 30° avec 10 parties d'un tricot de "Nylon 6,6 (Helanca)" dans un bain de teinture contenant dans 400 parties en volume d'eau 0,2 partie d'acide acétique à 80% et 2 parties d'une dispersion aqueuse à 5% du colorant préparé selon l'exemple 1, ce bain ayant un pH de 4-5. En 45 minutes, on porte la température à l'ébullition et on effectue la teinture pendant 30 minutes au bouillon. Après cela, on règle le pH à 12 par addition de carbonate de sodium et on fait encore bouillir pendant 30 minutes. On rince à fond la matière textile avec de l'eau et on la sèche. On obtient une teinture orange contenant un taux élevé de colorant non extrayable.

EXEMPLE 18

On effectue la teinture comme indiqué dans l'exemple 16 mais on utilise un tissu tricot de polyacrylonitrile bouclé (tricot "Orlon high bulk"). On obtient une teinture orange.

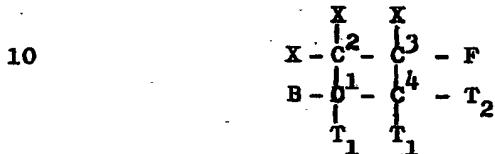
On prépare les dispersions des colorants utilisées comme ci-dessus en broyant 20 parties de colorant avec 140 parties d'eau et 40 parties de dinaphthylméthanedisulfonate de sodium.

2024807

REVENDICATIONS

1. Composés ayant le caractère d'un colorant et étant exempts de groupes acides aquasolubilisants, lesdits composés contenant au moins un reste acyle Z capable de réagir sur la 5 fibre et lié à un groupe aminogène, reste qui provient d'un acide cycloaliphatique halogéné.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que le groupe Z est un groupe ayant la formule



dans laquelle T_1 , T_2 sont des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes carboxyliques, cyano, nitro ou sulfoniques ou 15 des groupes $-\text{T}'$, $-\text{OT}'$, $-\text{COOT}'''$, $-\text{SO}_2\text{NT}'\text{T}''$, $-\text{SO}_2\text{T}'$ ou $-\text{CO}-\text{NT}'-\text{T}''$, les deux substituants T_1 pouvant indiquer conjointement une liaison supplémentaire entre les atomes de carbone C_1-C_4 , tandis que T' et T'' désignent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles ou aryles, T''' un groupe alkyle ou aryle, X 20 un atome d'hydrogène ou d'halogène, et B l'un des groupes

- $\text{NT}'-\text{CO}-$,
- $\text{NT}'-\text{SO}_2-$,
- $\text{NT}'-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
et - $\text{NT}'\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$
25 - $\text{NT}'-\text{CO}-\text{CHT}''-\text{CHT}'$.

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait que X est un atome de fluor ou de chlore.

4. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait qu'ils contiennent un groupe 2,2,3,3-tétrafluoro-30 cyclobutylacrylique lié à un groupe aminogène.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés par le fait qu'ils contiennent un reste 2, 2,3,3-tétrafluorocyclobutylcarbonyle.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications 35 1 à 5, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants azoïques.

7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants moncazoïques.

8. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants

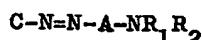
disazoïques.

9. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants anthraquinoniques.

5 10. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants styryliques.

11. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés par le fait qu'ils sont des colorants de 10 périnone, de quinophtalone ou des colorants nitrés.

12. Composés aminoazooïques selon la revendication 7, caractérisés par le fait qu'ils ont la formule



dans laquelle D est le reste d'un composant diazoïque, A un reste 15 arylène surtout un reste 1,4-phénylène ne portant de préférence pas de substituants en position m- du groupe azoïque, R₁ et R₂ désignent chacun un groupe alkyle, au moins un des restes D, A, R₁ et R₂ contenant un reste Z lié à un groupe aminogène et réagissant sur la fibre, Z indiquant le reste d'un acide cycloaliphatic halogéné.

13. Composés selon la revendication 11, caractérisés par le fait que le composant diazoïque provient d'une amine ayant la formule Z-NR-D'-NH₂, R étant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aralkyle par exemple un groupe méthyle, éthyle ou 25 benzyle, D' étant un reste phénylène et Z ayant la même signification que celle indiquée à la revendication 12.

14. Composés selon la revendication 12, caractérisés par le fait que le groupe A porte en position ortho du groupe azoïque un groupe de formule -NR-Z, R et Z ayant la même signification 30 que celle indiquée dans la revendication 13.

15. Composés selon la revendication 12, caractérisés par le fait qu'ils ont la formule



dans laquelle D, A, R₁ et Z ont la signification indiquée dans 35 l'une quelconque des revendications 12 et 13.

16. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait qu'ils ont la formule



dans laquelle D' est un reste aromatique ayant deux valences

2024807

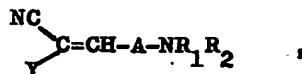
libres et A' le reste d'un copulant, par exemple un phénol, un énol, une amine aromatique ou une pyrazoline, R et Z ayant la signification indiquée dans la revendication 13.

17. Composés selon la revendication 6, caractérisés
5 par le fait qu'ils contiennent deux molécules identiques ou différentes les unes des autres de colorants monoazofques du type général.



- dans laquelle D et A' ont la même signification que celle déjà
10 mentionnée et A' peut aussi être un reste de formule $-AR_1R_2$, ces molécules étant reliées ensemble par l'intermédiaire de leurs copulants et au moyen d'un pont Z' bivalent n'ayant pas le caractère d'un colorant, les restes des colorants précités ou le pont Z' portant un reste de formule $-NR-Z$, dans laquelle R et Z ont
15 la signification indiquée à la revendication 13.

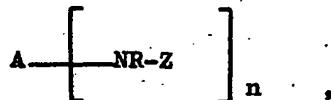
18. Composés selon la revendication 10, caractérisés par le fait qu'ils ont la formule



- 20 dans laquelle A, R₁ et R₂ ont la signification mentionnée à la revendication 12 et Y est un groupe cyano, carbalcoxy ou arylsulfonyle, par exemple un groupe carbéthoxy ou phénylsulfonyle.

- 19 Composés selon la revendication 9, caractérisés par le fait qu'ils ont la formule

25



- dans laquelle n est le nombre 2 ou le nombre 1, R a la signification déjà indiquée et A est un reste anthraquinonique ayant 3 ou 4 noyaux condensés, qui contiennent un ou plusieurs autres substituants, tandis que Z et R ont la même signification que celle mentionnée à la revendication 13.

20. Procédé de préparation de composés ayant le caractère d'un colorant qui sont exempts de groupes acides aquasolubilisants, caractérisé par le fait qu'on introduit par copulation ou condensation dans le produit au moins un reste acyle réagissant sur la fibre et lié à un groupe aminogène, ce reste provenant d'un acide cycloaliphatique halogéné.

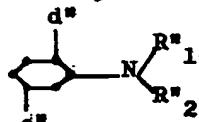
21. Procédé de teinture et d'impression de fibres synthétiques en particulier de fibres contenant des groupes aminogènes, amidiques et/ou esters, caractérisé par le fait qu'on utilise les colorants mentionnés dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

22. Procédé pour teindre et imprimer des polyamides naturels, surtout de la laine, caractérisé par le fait qu'on utilise les colorants décrits dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

10 23. Procédé de teinture et d'impression de fibres contenant des groupes esters, surtout de fibres de polyesters linéaires, caractérisé par le fait qu'on utilise les colorants mentionnés dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.

15 24.- Les matières et articles teints ou imprimés selon le procédé indiqué dans l'une quelconque des revendications 21 à 23.

25. Les amines ayant la formule



20 dans laquelle R''_1 et R''_2 indiquent chacun un groupe alkyle pouvant porter des substituants, d'' est un atome d'hydrogène, un groupe alcoxy C_{1-4} , un groupe phényloxy ou phénylmercaptopo, c'' un atome d'hydrogène ou un reste méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, phénylthio ou phényloxy ou un atome de chlore ou de brome ou un groupe trifluorométhyle, un groupe alkylsulfonyle et un groupe acylamino pouvant être alkylé à l'atome d'azote, groupe dans lequel le reste acyle est celui d'un reste monocarboxylique organique, d'un acide monosulfonique organique comme l'acide méthane-éthane- ou p-toluène-monosulfonique ou le reste d'un acide carbamidique ou d'un monoester ou monoamide carbonique comme le phénoxycarbonyle, méthoxycarbonyle ou aminocarbonyle ou encore un reste Z, Z étant un reste acyle capable de réagir sur la fibre et lié à un groupe aminogène de l'acide 2,2,3,3-tétrafluorocyclobutane-1-carboxylique 30 ou de l'acide β -(2,2,3,3-tétrafluorocyclobutyl)-acrylique.

35